

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-10979

⑩ Int. Cl. 5
 B 41 M 5/26
 G 11 B 7/24

識別記号 行内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)1月16日
 B 7215-5D
 A 7215-5D
 8305-2H B 41 M 5/26 X
 審査請求 未請求 請求項の数 9 (全4頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体と光記録媒体の製造方法

⑮ 特 願 平2-113380
 ⑯ 出 願 平2(1990)4月27日

⑰ 発明者 古川 恵昭 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発明者 内田 正美 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発明者 太田 威夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発明者 吉岡 一己 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑰ 代理人 弁理士 粟野 重孝 外1名

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体と光記録媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) レーザ光等の照射により、状態の変化がなされ、GeTeとSb₂Te₃とSbの混合体に窒素を含ませた材料からなる記録層を基板上に形成した光記録媒体。

(2) GeTeとSb₂Te₃とSbの混合体に、窒素を含ませてなる記録層を、アルゴンと窒素の混合ガスを用いたスパッタ法で形成することを特徴とする光記録媒体の製造方法。

(3) 記録層を形成する時の窒素分圧を10⁻⁸~10⁻⁴ Torrの範囲にすることを特徴とする請求項2記載の光記録媒体の製造方法。

(4) 記録層の組成がGeTe/Sb₂Te₃のモル比をgとして、0.5≤g≤2.3である請求項1記載の光記録媒体。

(5) 記録層の組成がSb/Sb₂Te₃のモル比をbとして、0≤b≤1.0である請求項1記載の光記録媒

体

(6) 記録層の組成がGeTe/Sb₂Te₃のモル比をgとして、0.5≤g≤2.3の範囲でかつ、Sb/Sb₂Te₃のモル比をbとして、0.1≤b≤1.0である請求項1記載の光記録媒体。

(7) 基板上に第1の保護層と、GeTeとSb₂Te₃とSbの混合体に窒素を含ませた材料からなる記録層と、第2の保護層と、反射層とを順次形成した光記録媒体。

(8) 基板上に第1の誘電体層と、GeTeとSb₂Te₃とSbの混合体に窒素を含ませた材料からなる記録層と、第2の保護層と、反射層とを備え、第2の保護層を第1の保護層より薄くし、第2の保護層の膜厚を30nm以下にした請求項7記載の光記録媒体。

(9) 第1及び、第2の保護層を、ZnSとSiO₂の混合体とし、SiO₂比が5~40モル%とした請求項7記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はレーザービーム等により、情報を高密度・大容量で記録再生及び消去できる光記録媒体に関するものである。

従来の技術

大容量で高密度なメモリとして光記録媒体が注目されており、現在情報の消去・再記録が可能である書換え型と呼ばれるものの開発が進められている。この書換え型の光記録媒体のひとつとして、Te-Ge-Sb合金薄膜を記録層として用い、レーザ光の照射により記録層を加熱し、溶融し、急冷することにより非晶質化して情報を記録し、またこれを加熱し徐冷することにより結晶化して情報を消去するものがある。第3図は従来の書換え型光記録媒体を示した断面図である。第3図において、中心穴を有する円盤上の透明樹脂材料からなる基板11に誘電体からなる第1の保護層12、記録層13、誘電体からなる第2の保護層14、金属薄膜からなる反射層15を形成し、その上に接着剤16を介して保護板17を設けたものである。ここで、記録層13にTe-Ge-Sb合金薄膜を用

いれば、この結晶化速度が速いため、単一のレーザの強度を変調して照射するだけで非晶質化及び結晶化ができる。従って、この書換え型光記録媒体は、一般にオーバライトと呼ばれる単一のレーザ光による情報の書換えが可能である。

発明が解決しようとする課題

記録薄膜を加热昇温し、溶融急冷非晶質化および加热昇温徐冷結晶化の手段を用いる情報記録および消去可能な光記録媒体においては、記録・消去の多數回の繰り返しに対応して信号品質が変動する場合がある。この変動要因としては、レーザ光による400°C以上の急速な加热・冷却の繰り返しによって記録層自信が熱的損傷を受けたり、ディスク基板あるいは保護層の熱的な損傷が考えられる。さらに、記録層については、その構成組成によっては、層中の組成・成分の局所的な変化いわゆる偏析が発生する場合もある。以上のような変化を生じた場合、記録・再生・消去の繰り返しにおいてノイズの増大等の劣化が生じる。これらの対策としては、例えば記録層の材料として、

GeTe, Sb_xTe_{1-x}, Sbの混合体を用いれば、Sbの量を適当にすることによって記録・消去の多數回の繰り返しによる信号品質の変動を阻止していた。これは、Sbが結晶化、非晶質化の過程において、GeTe成分とSb_xTe_{1-x}成分の相分離に対する阻止効果を有しているからである。このような構造によって、記録・消去を10⁴回以上の繰り返しにおいても安定な信号を得ていた。しかし、さらに10⁴回オーダーの繰り返しにおいては、記録・消去の繰り返しに伴う加热・冷却の繰り返しによって保護層の熱膨張・収縮に対応して保護層に挟まれた記録層材料が振動し、ディスク回転方向の案内溝に沿って移動する場合がある。このようなことが発生すると記録層の厚さむらが発生し、信号品質が劣化するという課題があった。

消去特性についてはTeを含む非晶質膜は、その融点は代表的なもので400°C～900°Cと広い温度範囲にあり、これらの記録薄膜にレーザ光を照射し昇温徐冷することにより結晶化が行える。この温度は一般的に融点より低い結晶化温度領域にある。

またこの結晶化した膜に高いパワーレベルのレーザ光をあて、その融点以上に加热するとその部分は溶融し急冷し、再び非晶質化してマークが形成できる。記録マークとして非晶質化を選ぶと、このマークは記録薄膜が溶融し急冷されて形成されるものであるから、冷却速度が速いほど非晶質状態の均一なものが得られ信号振幅が向上する。冷却速度が遅い場合はマークの中心と周辺で非晶質化の程度に差が発生する。次に結晶化消去に際しては、レーザ光の照射により既に記録が行われている非晶質マーク部を、結晶化温度以上に昇温し徐冷して、結晶化させてこのマークを消去する。この時、マークが均一に結晶化するときは消去特性が向上する。しかし、記録マークの状態が不均一な場合は、記録マーク部の反射率や吸収率にむらが発生しやすく、消去した時に、結晶化の状態が不均一となり、記録マークの消し残りが発生し、消去特性が劣化するという課題があった。本発明の目的は、サイクル特性が安定であり、記録消去特性の良好な光ディスクを提供することである。

課題を解決するための手段

本発明は、レーザ光等の照射により、状態の変化がなされ、GeTeとSb₂Te₃とSbの混合体に窒素を含ませた材料からなる記録層を基板上に形成したものである。

作用

本発明は上記した構成、すなわちGeTe-Sb₂Te₃-Sbの混合体に、窒素を含ませた材料を基板上に形成することで、記録・再生・消去の繰り返しに伴う加熱・冷却の繰り返しにより記録層材料が脈動し案内溝に沿って移動する現象を抑制することができ、これによって記録・消去の繰り返し特性向上することができるものである。

また基板上に第1の保護層と、GeTeとSb₂Te₃とSbの混合体に窒素を含ませた材料からなる記録層と、第2の誘電体層と、反射層とを備え、第2の誘電体層を第1の保護層より薄くし30nm以下にしているので、金属からなる反射層と記録層を近づけることになり、記録層が急冷され、記録マークが均一な非晶質状態となる。その結果、記録・

の組成である余剰のSbを含む組成のものに比べ、局所的な偏折に対する阻止効果が低かった。また、 $b = 1.0$ を越える組成領域では、記録・消去の繰り返しにおいて非晶質化劣化が生じやすい。ゆえに、 $0 \leq b \leq 1.0$ の組成領域が繰り返し特性が良好であり好ましい。

$g = GeTe / Sb_2Te_3$ について、 g が0.5以下になると、結晶化転移温度が低下し、耐熱安定性が小さくなる。 $g = 2.3$ を越える組成領域では熱的安定性が良好であるが感度が低下する。ゆえに、 $0.5 \leq g \leq 2.3$ が良好であり好ましい。

第1及び第2の保護層、記録層、反射層の形成方法としては、一般的には真空蒸着あるいはスパッタ法が使用できる。本実施例では記録層の形成方法としてアルゴンと窒素の混合ガスによるスパッタ法を用いている。この時、窒素の分圧が特性あるいは膜質を決定する上で重要であるが、記録層膜のスパッタ時の窒素分圧は $10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ Torrの範囲が適当である。この理由は窒素分圧を 10^{-6} Torrよりも小さくすると、GeTe、Sb₂Te₃、Sb

消去が向上する。

実施例

以下、本発明の一実施例の光記録媒体を図面に基づいて説明する。第1図は本発明の一実施例を示す断面図である。第1図において、中心孔を有する円盤上の透明な基板1上にあらかじめ耐熱性の優れたZnS-SiO₂からなる第1の保護層2を形成する。組成比はSiO₂含有量が約20モル%であり、膜厚は約150nmである。3は記録層でGeTe、Sb₂Te₃、Sbに窒素を混合した薄膜であり、膜厚は約20nmである。4は第2の保護層で第1の保護層2と同じ材料からなっており、膜厚は約20nmである。5はAl合金からなる反射層で膜厚は約100nmである。6は保護板で接着剤7によって基板1に貼り合わせている。記録層3を構成する材料のうちのGeTe、Sb₂Te₃、Sbの組成としては、第2図のGeTe、Sb₂Te₃、Sbからなる三角ダイアグラムにおいて、 $b = Sb_2Te_3 / Sb = 0$ 及び $b = 1.0$ の両ラインの内側に選ぶ。 b が0よりも少ない組成領域すなわち余剰のTeを含む組成領域では、本実施例

に含まれる窒素が少なくなり、記録層3の材料が脈動して、案内溝に添って移動する現象を阻止する効果が小さくなる。逆に窒素分圧を 10^{-6} Torrよりも大きくすると、記録層の屈折率等、光学的な特性の変化、あるいは結晶化速度、非晶質化速度等、記録消去にかかる基本的な特性が変化してしまう。ゆえに、窒素分圧は $10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ Torrの範囲が適当である。

第1、第2の保護層2、4のZnS-SiO₂混合膜はSiO₂の比率を20モル%にしているがこれに限定するものではない。しかしながらSiO₂の比率を5モル%以下にすると、ZnSにSiO₂を混合した時に得られる効果、すなわち結晶粒径を小さくするという効果が小さくなり、40モル%を超えるとSiO₂膜の性質が大きくなるものであるから、SiO₂の比率は5～40モル%の範囲にするのが適当である。

さらに、第2の保護層4の膜厚を約30nmと薄くしているが、これよって熱拡散層となる反射層5と記録層3が近くになり、記録・消去時の記録層

3の熱が急速に反射層5に伝達されることになると、記録層3を急冷し、記録マークが均一な非晶質状態となる。その結果、記録・消去が向上する。

本実施例のディスク構成で、外径130mm、1800 rpm回転、最速度8m/secで $f_1 = 3.43\text{ MHz}$ の信号、 $f_2 = 1.25\text{ MHz}$ の信号のオーバーライト特性を測定した。この結果、記録信号のC/N比としては、55dB以上が得られ、オーバーライト消去率30dB以上が得られた。オーバーライトのサイクル特性については、特にビットエラーレートの特性を測定した結果、10%サイクル以上劣化が見られなかった。

発明の効果

以上のように本発明によればGeTe、Sb₂Te₃、Sbに窒素を混合した記録層を基板上に形成することによって、記録・消去の繰り返しに伴い、記録層材料が室内溝に沿って移動する現象を抑制し、これによって記録・消去の繰り返し特性を向上することができる。また、記録層と反射層との間の保護層を薄くした急冷構成にすることによって、均一な

非晶質化が可能となり、記録・消去特性が良好で、かつ10⁴回以上の書き換えが可能な光記録媒体を提供することができる。

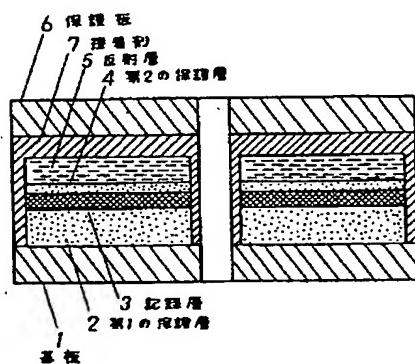
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における光記録媒体の断面図。第2図は本発明の実施例における光記録媒体の記録層のうちGeTe、Sb₂Te₃、Sbの組成を示した三角ダイアグラム。第3図は従来の光記録媒体の断面図である。

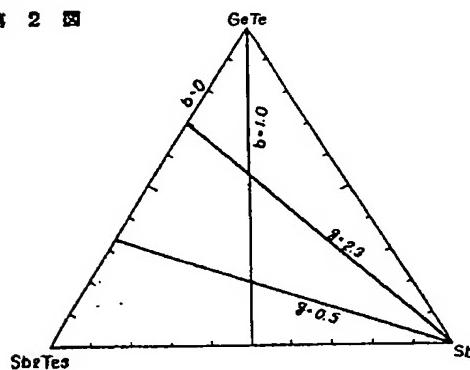
1…基板 2…第1の保護層 3…記録層 4…第2の保護層 5…反射層 6…保護板 7…接着剤

代理人の氏名 弁理士 粟野重孝 ほか1名

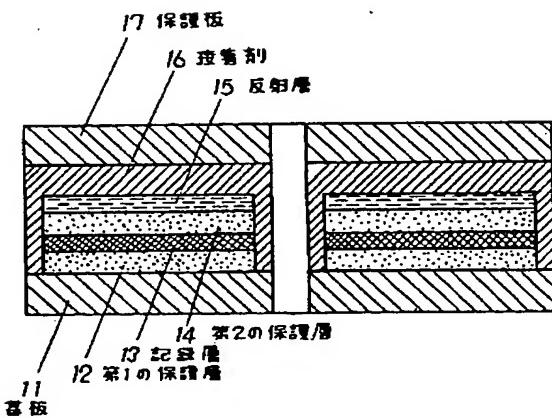
第1図



第2図



第3図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-010979

(43)Date of publication of application : 16.01.1992

(51)Int.CI.

B41M 5/26
G11B 7/24

(21)Application number : 02-113380

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1990

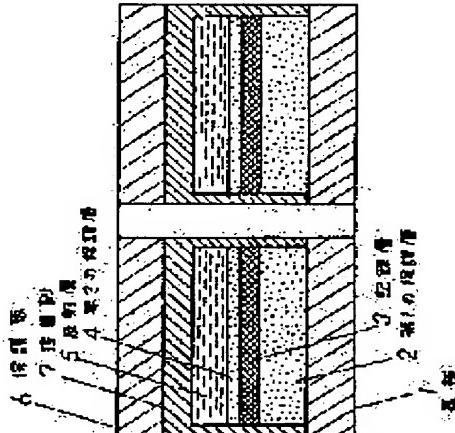
(72)Inventor : FURUKAWA SHIGEAKI
UCHIDA MASAMI
OTA TAKEO
YOSHIOKA KAZUMI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the repeated characteristics of recording and erasure by forming a material prepared by adding nitrogen to a mixture of GeTe-Sb₂Te₃-Sb on a substrate.

CONSTITUTION: The first protective layer 2 composed of ZnS-SiO₂ excellent in heat resistance is preliminarily formed to a substrate 1. A recording layer 3 is a membrane wherein nitrogen is mixed with GeTe, Sb₂Te₃ and Sb and the second protective layer 4 is composed of the same material as the first protective layer 2. A reflecting layer 5 is composed of an Al alloy and a protective plate 6 is bonded to the substrate 1 by an adhesive 7. The recording layer 3 has such a composition that the mol ratio (g) of GeTe/Sb₂Te₃ is 0.5 g 2.3 and the mol ratio (b) of Sb/Sb₂Te₃ is 0 b 1.0. The recording layer is formed by a sputtering method using a gaseous mixture of argon and nitrogen gas. At this time, nitrogen partial pressure is set to 10⁻⁵ – 1.0 × 10⁻⁴Torr. The second protective layer 4 is made thinner than the first protective layer 2 and the thickness thereof is set to 30nm or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office